Zur Constitution der Harnstoffe.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG I. B.

ZUR ERLANGUNG

DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

Oscar Bielschowski

aus Pless in Schlesien.

BERLIN 1883.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

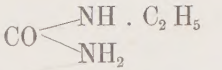
Linienstr. 158.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0075

Als es Woehler im Jahre 1828 gelungen war, den Harnstoff auf synthetischem Wege darzustellen, wurde die Anschauung hinfällig, dass die organischen Verbindungen Producte einer den lebenden Organismen innewohnenden Kraft seien. Dieses wichtige Experiment Woehler's, durch welches gezeigt wird, dass sich aus cyansaurem Ammonium der Harnstoff durch Umlagerung der Atome bildet, und die in den vierziger Jahren gemachte Entdeckung der Aminbasen durch A. W. Hofmann und Wuertz haben zu einer grossen Reihe von substituirten Harnstoffen geführt.

So können analog dem Woehler'schen Verfahren die alkylirten Harnstoffe dargestellt werden, wenn an Stelle von Ammoniak Aminbasen, oder von Cyansäuren Isocyansäureester angewandt werden. Beispielsweise wird der Aethylharnstoff

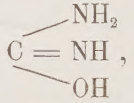


aus Isocyansäureäthyläther und Ammoniak, oder aus Aethylaminsulfat und Kaliumcyanat bereitet, so wird der Methyläthylharnstoff[1]) aus Isocyansäureäthyläther und Methylamin, so der Triäthylharnstoff von Wuertz

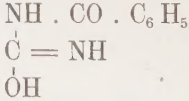
[1]) Journ. pr. Chem. [2], XXII, 359.

aus Isocyansäureäthyläther und Diäthylamin dargestellt. Analog den alkylirten Harnstoffen der aliphatischen Reihe erhält man den Monophenylharnstoff[1]), wenn man anstatt des Ammoniaks das phenylirte Ammoniak, das chlorwasserstoffsaure Salz des Anilins, mit isocyansaurem Kali eindampft.

Neben den oben angeführten Harnstoffen ist eine zweite Klasse von Verbindungen möglich, welche dieselbe Zusammensetzung, aber eine andere Constitution haben, nämlich die sogenannten Imidocarbaminsäuren,



die man auch als Pseudoharnstoffe bezeichnen kann. In der That glaubt man, dass einer ganzen Reihe von Harnstoffen letztere Constitution zukommt. Zu den Chemikern, welche dieser Ansicht sind, gehört Peter Griess. Auch er theilt die Harnstoffe in zwei Gruppen[2]), rechnet aber die Carbamide zu den Scheinharnstoffen und die Imidocarbaminsäuren zu den wahren Harnstoffen. So zählt er zu letzteren den Monobenzoylharnstoff von Zinin,



ferner das von ihm aus Cyangas und Pikraminsäure dargestellte Aethyloxycarbimidamidodinitrophenol,

---

[1]) W. Weith, Ber. d. D. Ch. Ges. 1876, 820.

[2]) Peter Griess, Ber. d. D. Ch. Ges. 1882, 452.

$$\begin{array}{l} NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2OH \\ C = NH \\ O \cdot C_2H_5. \end{array}$$

und die Aethyloxycarbimidamidobenzoësäure,

$$\begin{array}{l} NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH \\ C = NH \\ O \cdot C_2H_5 . \end{array}$$

Den Beweis dafür, dass letztere wahre Harnstoffe sind und in eine Kategorie gehören, leitet Griess aus den Umsetzungen her, die sie theils bei der Einwirkung von Salzsäure, theils bei der Behandlung mit Ammoniak und theils beim Erhitzen für sich erleiden. So zersetzt sich die oben angeführte Säure mit Ammoniak in Benzglycocyamin und Alkohol

$$\begin{array}{l} NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH \\ CNH \qquad\qquad + NH_3 = \\ O \cdot C_2H_5 \\ NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH \\ CNH \qquad\qquad + C_2H_5 \cdot OH \\ NH_2 \end{array}$$

und beim Kochen mit Salzsäure in Uramidobenzoësäure und Alkohol:

$$\begin{array}{l} NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH \\ CNH \qquad\qquad + H_2O = \\ O \cdot C_2H_5 \\ NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH \\ CO \qquad\qquad + C_2H_5 \cdot OH. \\ NH_2 \end{array}$$

Erhitzt man die Säure bis zum Schmelzen, so geht

sie in den Aethyläther der Uramidobenzoësäure über, wobei eine Umlagerung der Molecüle stattfindet.

$$\begin{array}{l} NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OH \\ | \\ CNH \\ | \\ O \cdot C_2H_5 \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 . \end{array}$$

Der Aethyläther ist nach Griess als Pseudoharnstoff, das heisst als substituirtes Carbamid aufzufassen. Derselbe ist chemisch vollkommen indifferent und verhält sich gerade so, wie der von E. Schmidt aus Chlorkohlenoxyd und Benzamid gewonnene Dibenzoylharnstoff[1]), welcher als Dibenzoylcarbamid anzusehen ist. Demnach komme ihm die Constitution

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CONH \\ C_6H_5 \cdot CONH \end{array}\right\} CO$$

zu. Während die wahren Harnstoffe, wie die von Griess angegebenen, mit Säuren Salze bilden, mit Basen Verbindungen eingehen, beim Erhitzen für sich oder mit Ammoniak und Salzsäure Umsetzungen erleiden, besitzen die Scheinharnstoffe, so der Dibenzoylharnstoff und der sich ihm analog verhaltende Diacetylharnstoff[2]), welcher gleichfalls von Schmidt dargestellt worden ist und als Carbonyldiacetamid,

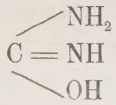
$$CO \left\{\begin{array}{l} NH \cdot C_2H_3O \\ NH \cdot C_2H_3O \end{array}\right.$$

zu bezeichnen wäre, nicht die oben erwähnten Eigenschaften, vereinigen sich weder mit Säuren, noch mit Basen und sublimiren, ohne eine Veränderung zu er-

[1]) E. Schmidt, Journ. pr. Chem. [2], V, 58.
[2]) ibid. [2], V, 63.

fahren. Concentrirte Mineralsäuren lösen sie in der Kälte ohne Zersetzung auf. Diese tritt erst beim Kochen ein und zwar zerfällt hierbei der Dibenzoylharnstoff in Ammoniak und Benzoësäure; verdünnte Kalilauge wirkt in der Kälte nicht auf ihn ein, erst bei beständigem Kochen zerlegt er sich in Kohlensäure und Benzamid.

Griess verspricht Belege für seine Ansicht in einer späteren, ausführlichen Arbeit zu bringen. Dieselbe Behauptung, wie dieser deutsche Forscher, haben bereits im Jahre 1868 Wanklyn und Gamgee[1]) aufgestellt. Diese theilen ebenfalls dem Harnstoff die Formel



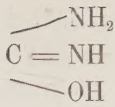
zu und begründen sie dadurch, dass die Harnstoffe beim Oxydiren mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Aetzkali[2]) Stickstoffgas abgeben, während Ammonsalze und Acetamid bei der Oxydation mit denselben Agentien in Nitrate übergeführt werden. Wäre also der Harnstoff ein Carbamid, folgern sie, so müsste er gleichfalls zu einem Nitrat oxydirt werden.

Durch diese Arbeit, sowie die von Griess, dürfte noch nicht erwiesen sein, dass dem Harnstoff die Constitution

---

[1]) Chem. Soc. J. XXI, 31. On the Action of Permanganate of Potash on Urea, Ammonia and Acetamide in strongly Alkaline Solution.

[2]) Gorup-Besanez, Lehrb. d. physiol. Chem. 1874, p. 255. Ohne Zusatz von Aetzkali wird der Harnstoff durch Kaliumpermanganat nicht zersetzt.



zukommt. Ein weiterer Anhaltspunkt für die Auffassung von Wanklyn und Gamgee würde sich vielleicht erst dann ergeben, wenn Guanidine oder ähnliche Imidoharnstoffe beim Oxydiren mit Kaliumpermanganat Stickstoffgas abgeben werden.

Wie sich aus der Literatur über die Harnstoffe ersehen lässt, ist das Verhalten der alkylirten Harnstoffe ein analoges. Mit Ausnahme der tetraalkylirten, die meist flüssig sind, bilden sie feste, krystallinische Körper. Die monoalkylirten werden beim Erhitzen in Cyansäure oder Cyanursäure und Amine zerlegt; die vollständig alkylirten destilliren unzersetzt. So destillirt der durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in eine Ligroinlösung von überschüssigem Diäthylamin von W. Michler[1]) dargestellte tetraäthylirte Harnstoff ungefähr bei 205° (incorr.), ohne sich zu zersetzen, desgleichen der von E. Custer[2]) aus Chlorkohlensäureäther und Diisoamylamin bereitete tetraamylirte Harnstoff bei 240—241°. Es sind noch mehrere solcher völlig substituirter Harnstoffe erhalten worden. Leider haben die Forscher nicht angegeben, wie sich diese beim Erhitzen verhalten. So ist der tetramethylirte[3]) Harnstoff von W. Michler und C. Escherich, von ersterem

---

[1]) W. Michler, Ber. d. D. Ch. Ges. 1875, 1664.
[2]) E. Custer, ibid. 1879, 1332.
[3]) W. Michler und C. Escherich, ibid. 1879, 1164.

gleichfalls der tetraphenylirte[1]) und der diphenyldiäthylirte[2]) Harnstoff gewonnen worden. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen alle alkylirten Harnstoffe in Kohlensäure und Aminbasen.

Bei Weitem umfassender untersucht, als das Gebiet der Harnstoffe, ist das der Thioharnstoffe. In Folge ihrer grösseren Reactionsfähigkeit hat man ihnen bisher ein regeres Interesse zugewandt. Hier liegen die Verhältnisse etwas klarer und aus den Erfahrungen, die man bei den Thioharnstoffen gemacht, dürfte man auch Schlüsse auf die Harnstoffe ziehen können. In derselben Weise, wie der Harnstoff aus cyansaurem Ammonium, wird der Thioharnstoff aus sulfocyansaurem Ammonium dargestellt, eine Methode, welche von Reynolds[3]) entdeckt und von J. Volbard[4]) und A. Claus[5]) untersucht und beschrieben worden ist. Ganz analog, wie aus Ammoniak oder Aminbasen und den Cyansäureäthern substituirte Harnstoffe, werden aus Senföl und Ammoniak oder Anilin Thioharnstoffe bereitet.

Bereits im Jahre 1868 hat A. W. Hofmann[6]) eine ganze Reihe substituirter Schwefelharnstoffe dargestellt. Bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine alkoholische Lösung von Aethylamin hat Hofmann das Aethylaminsalz der Aethylsulfocarbaminsäure erhalten,

---

[1]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1876, 710.
[2]) ibid. 1876, 711.
[3]) Ann. Chem. Pharm. CL, 224.
[4]) Ber. d. Münch. Acad. 1874, 1.
[5]) Ann. Chem. Pharm. CLXXIX, 113.
[6]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1868, 25.

welches unter Druck auf 110—120° erhitzt unter Schwefelwasserstoffentwicklung das Diäthylsulfocarbamid,

$$\left.\begin{matrix} CS'' \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

liefert. Beim Destilliren mit wasserfreier Phosphorsäure spaltet es sich in Aethylamin und Aethylsenföl, welches mit Ammoniak behandelt in das Aethylsulfocarbamid,

$$\left.\begin{matrix} CS'' \\ (C_2H_5)H \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

übergeht. Durch Einwirkung von Aethylamin auf Aethylsenföl hat der nämliche Forscher gleichfalls das oben bereits erwähnte Diäthylsulfocarbamid und beim Aufeinanderwirken von Methylamin auf dasselbe Senföl das Methyläthylsulfocarbamid,

$$\left.\begin{matrix} CS'' \\ (CH_3)(C_2H_5) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

gewonnen. Durch Behandlung von Aethylsenföl mit Anilin hat Hofmann das Aethylphenylsulfocarbamid erhalten, welches bei 145° schmilzt, während das aus Aethylamin und Phenylsenföl dargestellte isomere Product den Schmelzpunkt bei 97° angiebt. Die Zahl der Harnstoffe, die man nach dieser Methode darstellen kann, ist eine unbeschränkte.

Während die Harnstoffe bei der Behandlung mit Jodalkylen nicht verändert werden, wirken letztere mit

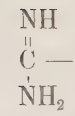
grösster Leichtigkeit auf die Thioharnstoffe ein. Der erste Chemiker welcher Versuche in dieser Hinsicht angestellt hat, ist Ad. Claus. Dieser hat bereits zu Anfang des Jahres 1874[1]) Sulfoharnstoff mit Chlor, Brom und Bromäthyl und ein Jahr später[2]) mit Jodäthyl, Acetylchlorid und Monochloressigsäure behandelt. Die dabei gewonnenen Aethylderivate werden beim Kochen mit Wasser, schneller durch Kaliumhydrat zersetzt unter Auftreten eines widrigen Geruches, der an Aethylsulfhydrat erinnert. Er theilt daher seinen Derivaten folgende Formeln zu:

Die Aethylgruppe wird, wie aus der oben erwähnten Zersetzung hervorgeht, durch den Schwefel gebunden.

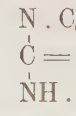
Die Ansicht, die Rathke[3]) aus seinen Untersuchungen gewinnt, geht darauf hinaus, dass denjenigen Körpern, welche die Gruppe C = S und den Anilinrest HN $C_6 H_5$ enthalten, gleichwie den aromatischen Thioharnstoffen und dem Phenylxanthogenamid, $C_8 H_9 N SO$ einerseits wegen ihrer Löslichkeit in Kaliumhydrat, andrerseits aus dem Grunde, dass der Diphenylthioharnstoff mit dem Silbersalz Schwefelsilber abscheidet[4]), die Formel

---

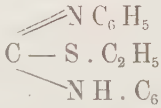
[1]) Ad. Claus, Ber. d. D. Ch. Ges. 1874, 235.
[2]) ibid. 1875, 41.
[3]) B. Rathke, ibid. 1879, 772.
[4]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1881, 1779.



zukommt. B. Rathke's Behauptung basirt darauf, dass der Körper

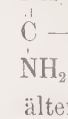


eine ephemere Verbindung sei und augenblicklich unter Abscheidung von Schwefelsilber zersetzt wird. Das von W. Will aus Diphenylthioharnstoff und Jodäthyl dargestellte Aethylderivat[1]),



scheidet nach Rathke mit Silbernitrat erwärmt kein Schwefelsilber ab, woraus hervorgeht, dass das Wasserstoffatom am Schwefel bereits durch die Aethylgruppe ersetzt ist.

Die Fähigkeit der Thioharnstoffe, Jodalkyle zu binden, führt nicht nothwendig zu der Annahme, dass ihnen die Constitution



zukommt, da nach älteren Versuchen von Adolf von Oefele[2]), Cahours[3]) und Fr. Dehn[4]) auch doppelt

[1]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1881, 1490.
[2]) Ann. Chem. Pharm. CXXXII, 82.
[3]) ibid. CXXXVI, 151. Ber. d. D. Ch. Ges. 1875, 825.
[4]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1869, 479.

gebundener Schwefel Jodalkyle anaddirt. So vereinigen sich die Sulfide der Alkoholradikale, $(CH_3)_2 S$, $(C_2 H_5)_2 S$, $(C_6 H_5)_2 S$, schon bei mittlerer Temperatur, schneller beim Erhitzen mit Jodalkylen, wie folgende Gleichung veranschaulicht:

$$(C H_3)_2 \; S + CH_3 . J = (C H_3)_3 \equiv S - J.$$

In diesem Falle bildet sich das Trimethylsulfinjodid.

Analog den Harnstoffen verhalten sich die Wallach'schen Thiamide[1]). Lässt man Jodalkyle auf die Natriumverbindung des Thioacetanilids einwirken, so entstehen alkylirte Isothiacetanilide,

$$CH_3 J + CH_3 C\begin{cases} S \\ N\,(Na)\,C_6 H_5 \end{cases} =$$

Natriumthiacetanilid

$$CH_3 C\begin{cases} S . CH_3 \\ N . C_6 H_5 \end{cases} + Na J$$

Methylisothiacetanilid

welche als Derivate des mit Thioacetamid isomeren, aber noch nicht im freien Zustande dargestellten Isothiacetamids anzusehen sind. Die Isothiacetverbindungen zeigen folgendes Verhalten:

Sie zersetzen sich mit Mineralsäuren in Thiacetsäureäther und das betreffende Anilinsalz.

$$CH_3 - C\begin{cases} S . C H_3 \\ N . C_6 H_5 \end{cases} + H_2 O + H Cl =$$

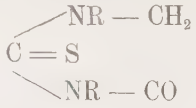
$$CH_3 - C\begin{cases} S . C H_3 \\ O \end{cases} + C_6 H_5 . NH_2 . H Cl.$$

---

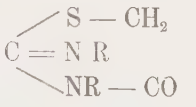
[1]) O. Wallach und H. Leo, Ber. d. D. Ch. Ges. 1876, 1216. ibid. 1877, 2133. — O. Wallach und H. Bleibtreu, ibid. 1878, 1590.

Sie besitzen die Fähigkeit, mit Jodalkylen Verbindungen einzugehen. Die Additionsproducte zerfallen mit warmem Wasser in Thiacetsäureäther und jodwasserstoffsaures Methyl- resp. Aethyl-Anilin. Dass bei den entstandenen Alkylthiacetaniliden das Alkyl am Schwefel haftet, ergiebt sich aus der oben angeführten Zersetzung. Aber nicht nur nach dieser Richtung verhalten sich die Thiamide von Wallach, wie die Thioharnstoffe, sondern auch dadurch, dass sie in Alkalien löslich sind, weisen sie auf einen den letzteren ähnlichen Charakter hin. Das am Schwefel gebundene Wasserstoffatom kann also durch Kalium oder Natrium ersetzt werden.

Der Rathke'schen Ansicht, dass die Thioharnstoffe die SH-Gruppe enthalten, schliesst sich in Bezug auf die Sulfhydantoïne, Glycolylthioharnstoffe und Sulfurethane, Ester der Sulfocarbaminsäure C. Liebermann[1]) an. Zunächst hat er die Spaltungsprodukte des Diphenylsulfhydantoïns untersucht und beim gelinden Erwärmen desselben mit Kaliumhydrat als erstes Zersetzungsprodukt die Thioglycolsäure gefunden. Er folgert aus diesem Verhalten des Diphenylsulfhydantoïns, dass es nicht die Constitution



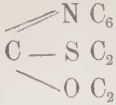
sondern die folgende:



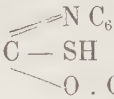
besitzt.

[1]) C. Liebermann, Ann. Chem. Pharm. CCVII, 121.

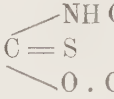
Analogen Versuchen, wie sie Wallach mit den Thiamiden angestellt, hat Liebermann die Sulfurethane unterworfen. So ist das Phenylsulfurethan in Alkalien löslich, bildet Salze, wie das Silber- und Bleisalz. In diesen Verbindungen ist das am Schwefel gebundene Wasserstoffatom durch Metalle ersetzt. Da das Phenylsulfurethan mit Jodäthyl keine Reaction giebt, behandelt er das Silbersalz mit letzterem und erhält den Phenylsulfurethanäthyläther. Die Umsetzungen, welche derselbe erfährt, und seine Unlöslichkeit in Barytwasser führen Liebermann zu der Formel



Durch die Thatsache, dass dieser sich in Barytwasser nicht löst, begründet er die Ansicht, dass das am Schwefel haftende Wasserstoffatom bereits durch die Aethylgruppe vertreten ist. Derselbe ist daher geneigt, dem Phenylsulfurethan die Formel

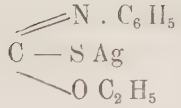


statt der früheren



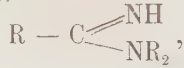
zu ertheilen.

Liebermann spricht zwar seine Ansicht mit dem Vorbehalt aus, dass letztere durch seine Versuche nicht widerlegt ist. Indessen glaubt er, dass erstere die Constitution des Silbersalzes,



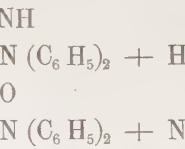
besser wiedergebe.

Während Wallach durch die Thiamide einen Beitrag zur Lösung der Frage über die Constitution der Harnstoffe geliefert hat, versucht Bernthsen derselben durch die Amidine[1]),



Harnstoffe, deren Sauerstoff- und Wasserstoff-Atom durch Radikale ersetzt sind, näher zu treten. Das von ihm aus Benzonitril und salzsaurem Diphenylamin dargestellte Benzenylisodiphenylamidin[2]), welchem die wahrscheinliche Constitution zukommt

giebt mit Salzsäure im eingeschlossenen Rohre erhitzt das Benzodiphenylamid. Die Reaction wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

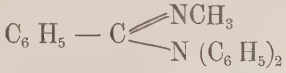


Dieser Körper ist bereits früher von A. W. Hofmann aus Benzoylchlorid und Diphenylamin dargestellt wor-

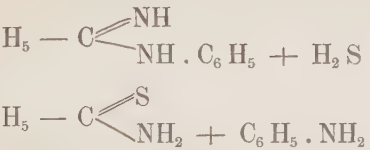
[1]) A. W. Hofmann, Zeitschr. f. Chem. 1866, 161. Darstellung zweifach substituirter Amidine. conf. desgl. O. Wallach und M. Hoffmann, Ann. Chem. Pharm. CLXXXIV, 79.

[2]) A. Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. CLXXXXII, 4.

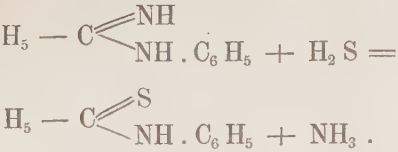
den [1]). Bei der Behandlung des oben erwähnten Amidins mit Jodmethyl hat Bernthsen ein Methylderivat [2]),



erhalten, in welchem das im Amidin an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom durch die Methylgruppe vertreten ist. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in das geschmolzene Benzenylmonophenylamidin, welches aus Benzonitril und salzsaurem Anilin gewonnen wird, bildet sich einerseits und zwar vorzugsweise Benzothiamid und Anilin [3]),



andererseits Benzothianilid und Ammoniak.



Bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf dasselbe Amidin entsteht ebenfalls bei hoher Temperatur Benzothianilid neben rhodanwasserstoffsaurem Benzenylmonophenylamidin.

---

[1]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CXXXII, 166.
[2]) Ann. Chem. Pharm. CLXXXXII, 16.
[3]) loc. cit.

$$2\,C_6H_5 - C\begin{cases} NH \\ NH\,.\,C_6H_5 \end{cases} + CS_2 =$$

$$C_6H_5 - C\begin{cases} S \\ NH\,.\,C_6H_5 \end{cases} + C_{13}H_{12}N_2\,.\,CNSH.$$

In ähnlicher Weise verlaufen die Reactionen bei der Behandlung von Benzenyldiphenylamidin mit Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff. Bereits früher sind diese Reactionen von A. W. Hofmann[1]), F. Hobrecker[2]) und von V. Merz und W. Weith[3]) angewandt worden. Acetonitril giebt nach Bernthsen mit salzsaurem Diphenylamin das Aethenylisodiphenylamidin,

$$CH_3 - C\begin{cases} NH \\ N(C_6H_5)_2. \end{cases}$$

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Methenyldiphenylamidin hat er das Formothianilid[4]) gewonnen,

$$H - C\begin{cases} N\,.\,C_6H_5 \\ NH\,.\,C_6H_5 \end{cases} + H_2S =$$

$$H - C\begin{cases} S \\ NH\,.\,C_6H_5 \end{cases} + C_6H_5\,.\,NH_2$$

eine Verbindung, welche früher von A. W. Hofmann[5]) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Isocyanphenyl erhalten und von ihm Thioformanilid oder

---

[1]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1869, 460.
[2]) ibid. 1869, 689.
[3]) ibid. 1870, 25.
[4]) loc. cit.
[5]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1877, 1095.

Phenylthioformamid genannt worden ist. Die Reaction geht nach Hofmann folgendermaassen vor sich:

$$C_6H_5 — NC + H_2S = C_6H_5 . NH . CHS.$$

Bernthsen hat dadurch, dass er seine Amidine in Thiamide übergeführt hat, die Beziehungen zwischen ersteren und den Wallach'schen Thyamiden aufgedeckt.

Derselbe ist nun von den Amidinen und Thiamiden auf die substituirten Thioharnstoffe übergegangen und hat zunächst auf die von W. Will[1]) aus Jodäthyl und Sulfocarbanilid erhaltene Base, das Phenylimidophenylcarbaminthiäthyl,

$$C(NC_6H_5)\begin{cases} NH . C_6H_5 \\ S . C_2H_5 \end{cases}$$

nochmals Jodäthyl einwirken lassen und hierbei das Phenylimidoäthylphenylcarbaminthiäthyl[2]),

$$C(NC_6H_5)\begin{cases} N(C_2H_5)(C_6H_5) \\ S . C_2H_5 \end{cases}$$

erhalten, welches mit Schwefelkohlenstoff behandelt das Aethylphenyldithiurethan,

$$CS\begin{cases} N(C_2H_5)(C_6H_5) \\ S . C_2H_5 \end{cases}$$

liefert, eine Verbindung, welche fast unzersetzt destillirt.

Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf die oben genannte Will'sche Base hat Bernthsen das Phenylimidobenzylphenylcarbaminthiäthyl,

$$C(NC_6H_5)\begin{cases} N(C_7H_7)(C_6H_5) \\ S . C_2H_5 \end{cases}$$

---

[1]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1881, 1490.

[2]) ibid. 1882, 567.

gewonnen. Ferner hat er analog den Reactionen von A. W. Hofmann, F. Hobrecker und V. Merz und W. Weith, welche Diphenylguanidin[1]) und Triphenylguanidin[2]) mit Schwefelkohlenstoff behandelt und hierbei Diphenylsulfoharnstoff erhalten haben, durch Aufeinanderwirken von Schwefelkohlenstoff auf Tetraphenylguanidin den tetraphenylirten Thioharnstoff[3]) dargestellt. Dieser ist, wie alle völlig alkylirten Harnstoffe, ein sehr stabiler Körper. Durch Schmelzen mit Kali wird er wenig verändert, in concentrirter Schwefelsäure gelöst durch Wasser wieder unverändert ausgeschieden; wird er aber mit mässig concentrirter Schwefelsäure gekocht, so giebt er Diphenylamin ab, mit alkalischer Bleilösung in der Hitze behandelt, bildet sich kein Schwefelblei; desgleichen tritt beim Kochen mit Quecksilberoxyd keine Veränderung ein.

Die Reactionen von Schwefelkohlenstoff auf phenylirte Guanidine verlaufen nach folgender Richtung:

1) $NH=C\begin{matrix}NH\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H_5\end{matrix} + CS_2 =$

Dyphenylguanidin

$S=C\begin{matrix}NH\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H_5\end{matrix} + CN\,SH$

2) $N\,.\,C_6H_5=C\begin{matrix}NH\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H_5\end{matrix} + CS_2 =$

Triphenylguanidin

$S=C\begin{matrix}NH\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H_5\end{matrix} + C\begin{matrix}S\\N\,.\,C_6H_5\end{matrix}$

[1]) loc. cit.

[2]) loc. cit.

[3]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1882, 1530.

3) $NH = C\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{matrix}$ $+ CS_2 =$

Tetraphenylguanidin

$S = C\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{matrix}$ $+ CN\,SH$

Bernthsen geht von der Anschauung aus, „dass man sich über die Constitution der Thioharnstoffe und Dithio-(Thio-)carbaminsäuren erst dann ein sicheres Urtheil bilden könne, wenn man Substanzen auffinde, welche sich von ersteren durch Ersetzung aller Amidwasserstoffatome gegen Alkoholradikale ableiten.“ Er glaubt daher, „dass durch die Darstellung des Aethylphenyldithiurethans

$$CS\begin{matrix}N(C_2H_5)\ (C_6H_5)\\SC_2H_5\end{matrix}$$

und des Tetraphenylthioharnstoffes das erwünschte Ziel erreicht ist[1])“. Aus Bernthsen's Arbeit lässt sich also das Resumé ziehen, dass den Thioharnstoffen die Constitution

$$CS\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

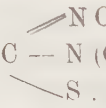
zukommt. Wie mir scheint, dürfte man aus den völlig alkylirten Verbindungen keinen Schluss auf die Constitution der Thioharnstoffe machen, da dieselben, wie aus Liebermann's, Bernthsen's, Will's und aus meiner Abhandlung ersichtlich ist, sich ganz anders verhalten, wie die nicht vollständig substituirten. Im Gegensatz zu letzteren sind die ersteren unzersetzt flüchtig, geben

[1]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1882, 1530 und 1534.

mit alkalischer Bleilösung keine Schwefelreaction und lösen sich nicht in Alkali.

Bereits vor Bernthsen ist es M. Grodzki gelungen, bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Triäthylthioharnstoff den Tetraäthylthioharnstoff[1]), einen vollständig alkylirten Schwefelharnstoff zu gewinnen. Derselbe bildet ein farbloses Oel, das bei 216° (incorr.) destillirt werden kann, ohne sich zu zersetzen; durch Natronlauge wird er nicht verändert, durch schmelzendes Kali wird Diäthylamin abgespalten. Leider hat Grodzki noch zu wenig den Charakter desselben beschrieben, um mit genügender Sicherheit zu erkennen, ob die Verbindung den normalen Tetraäthylthioharnstoff,

oder das isomere Aethylimidodiäthylcarbaminthiäthyl,

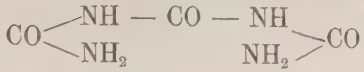


vorstellt. In ersterem Falle müssten wahrscheinlich, wie Bernthsen ganz richtig bemerkt, bei der Verseifung CO_2, H_2S und $NH(C_2H_5)_2$, in letzterem CO_2, $C_2H_5 . SH$, $C_2H_5NH_2$ und $(C_2H_5)_2NH$ als Spaltungsproducte auftreten.

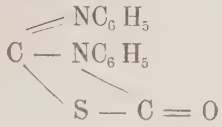
Aehnliche Resultate wie Claus, Wallach, Liebermann und Bernthsen hat W. Will auf dem Gebiete der Thioharnstoffe gefunden. Analog der Reaction von E. Schmidt, welcher Chlorkohlenoxyd auf Harnstoff

[1]) M. Grodzki, Ber. d. D. Ch. Ges. 1881, 2754.

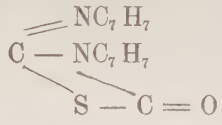
einwirken liess und hierbei einen Carbonydiharnstoff[1])



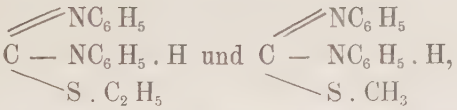
erhalten hat, ist von Will[2]) durch Behandlung des Diphenyl- und Ditolylthioharnstoffes mit Phosgengas das Carbonylsulfocarbanilid,



und das Carbonylsulfocarbtoluidid,

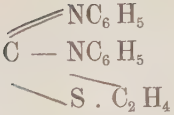


gewonnen worden. Im Anschluss an die Abhandlung von Ad. Claus hat Will Jodalkyle auf Sulfocarbanilid einwirken lassen und hierbei Basen erhalten von der Formel

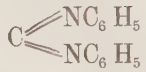


die Aethyl- resp. Methyläther der Phenylimidophenylcarbaminthiosäure, in welchen ein Wasserstoffatom der Amidgruppen im Diphenylsulfoharnstoff durch die Alkylgruppe ersetzt ist. Beim Erhitzen von Aethylenbromid mit demselben Harnstoff ist er zu dem Phenylimidophenylcarbaminthioäthylen[3]),

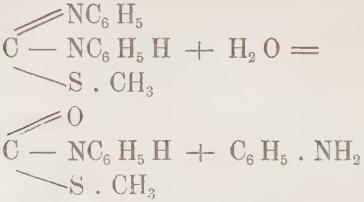
[1]) E. Schmidt, Journ. pr. Chem. [2], V, 41.
[2]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1881, 1486.
[3]) ibid. 1882, 343.



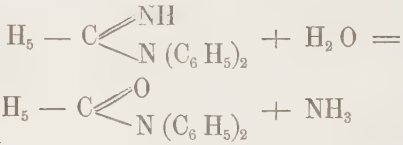
gelangt. Während die zwei ersteren Verbindungen, die Methyl- und Aethylbase, sich beim Erhitzen in Mercaptan $CH_3 . SH$ und $C_2H_5 . SH$ und Carbodiphenylimid



spalten, ist die aus Aethylenbromid dargestellte Base unzersetzt flüchtig. Diese neuen Körper hat Will mit verdünnter Schwefelsäure im eingeschlossenen Rohr bei erhöhter Temperatur behandelt und hierbei die Aether der Phenylcarbaminthiosäure[1]) erhalten. Beispielsweise wird die Methylverbindung nach der Gleichung



zersetzt, indem sich unter Abspaltung von Anilin der Methyläther der Phenylcarbaminthiosäure bildet. In gleicher Weise wird das Bernthsen'sche Benzenylisodiphenylamidin beim Erhitzen mit Salzsäure in Diphenylbenzamid und Ammoniak



[1]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1882, 339.

und gerade so wird Liebermann's Phenysulfurethanäthyläther in Anilin und Thiokohlensäureäther übergeführt.

$$\begin{array}{l} \quad\;\; \diagup\!\!\diagup NC_6H_5 \\ C - S . C_2H_5 + H_2O = \\ \quad\;\; \diagdown O . C_2H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \quad\;\; \diagup\!\!\diagup O \\ C - S . C_2H_5 + C_6H_5 . NH_2. \\ \quad\;\; \diagdown O . C_2H_5 \end{array}$$

Die Will'schen Aether der Phenylcarbaminthiosäure zeigen dieselben charakteristischen Eigenschaften, wie die bereits früher von Conrad und Salomon[1]), desgleichen von E. Blankenhorn[2]) dargestellten Aether der Carbaminthiosäure und die von A. W. Hofmann[3]) erhaltenen Aether der Aethylcarbaminthiosäure. Ganz analog, wie die Bernthsen'schen Amidine durch Schwefelkohlenstoff unter Abspaltung der Imidgruppe in Senföl und Thiamide, werden Will's Methyl-, Aethyl- und Aethylenbasen durch Schwefelkohlenstoff im Einschlussrohr in Phenylsenföl und in die entsprechenden Aether der Phenyldithiocarbaminsäure umgesetzt. Die Reaction vollzieht sich bei der Methylverbindung nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} \quad\;\; \diagup\!\!\diagup NC_6H_5 \\ C - NC_6H_5H + CS_2 = \\ \quad\;\; \diagdown S . CH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \quad\;\; \diagup\!\!\diagup S \\ C - NC_6H_5H + CSN\,C_6H_5 \\ \quad\;\; \diagdown S . CH_3 \end{array}$$

---

[1]) R. Conrad und F. Salomon, Journ. pr. Chem. [2], X, 28.

[2]) E. Blankenhorn, ibid. [2], XVI, 372.

[3]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1869, 118.

Der Aethyläther der Phenyldithiocarbaminsäure[1]) ist schon vor Jahren von A. W. Hofmann durch Behandlung von Aethylmercaptan mit Phenylsenföl dargestellt und von ihm geschwefeltes Phenylurethan genannt worden.

Wenn man die Summe der Thatsachen zusammenfasst, kommt man zu dem Endresultat, dass die Frage über die Constitution der Harnstoffe noch nicht entschieden ist und dass schwerlich aus den Umsetzungen, welche dieselben bei der Einwirkung gewisser Agentien erfahren, ein sicherer Schluss auf ihre Constitution zu ziehen sein wird, da möglicher Weise die eine Modification der Harnstoffe durch Kaliumhydrat oder Salzsäure in die andere übergeführt wird, also die Carbamide in die Imidocarbaminsäuren oder umgekehrt. Auch aus dem Verhalten der völlig substituirten Harnstoffe wird man keine Folgerungen auf den Charakter der nicht vollständig substituirten machen können, da diese ganz andere Eigenschaften besitzen, als jene. Während erstere sich unzersetzt oder fast unzersetzt destilliren lassen, sich nicht in Alkali lösen, mit alkalischer Bleilösung keine Schwefelreaction geben, haben letztere alle diese angeführten Eigenschaften.

Noch ist das vorliegende Material zur Lösung der Frage über die Constitution der Harnstoffe nicht erschöpfend genug, um zu wissen, welche von ihnen in die Reihe der Carbamide und welche in die der Imidocarbaminsäuren, welche in die Kategorie der Thiocarba-

---

[1]) Ber. d. D. Ch Ges. 1869, 120.

mide und welche in die der Imidothiocarbaminsäuren unterzubringen sind. Gerade so, wie man lange Zeit über die Constitution der Cyanide und Isocyanide, über die der Sulfocyansäureäther und Senföle nicht im Klaren war, wird man nicht eher Licht in die Harnstofffrage bringen, bis man die Erfahrungen auf schlagendere Thatsachen, als die gegenwärtigen, wird stützen können. Auch die Frage über Cyanverbindungen und Isocyanverbindungen ist noch nicht erschöpfend gelöst, da man bis jetzt noch keinen genauen Unterschied zu machen weiss zwischen Cyansäuren und Isocyansäuren.

Auf Veranlassung des Herrn Dr. W. Will habe ich im Anschluss an seine Arbeit in der Phenylreihe analoge Untersuchungen in der Tolylreihe ausgeführt. Die dabei gewonnenen Resultate sollen in dem folgenden Theil dieser Abhandlung wiedergegeben werden.

Bevor ich zur Beschreibung der von mir angestellten Versuche übergehe, sei es mir gestattet, einige Notizen aus der Literatur über die Toluidine und deren Harnstoffderivate zu geben.

Die drei isomeren Toluidine entstehen durch Reduction der entsprechenden drei Nitrotoluole. Das Paratoluidin[1]), die feste Modification, wurde von A. W. Hofmann und I. S. Muspratt im Jahre 1845 entdeckt. Von den beiden flüssigen Verbindungen, dem Metatoluidin[2]) und Orthotoluidin[3]), ist das erstere von F. Beilstein und A. Kuhlberg 1870 aufgefunden und schwer in grösseren Mengen zu erhalten und letzteres im Jahre 1868 durch M. Rosenstiehl bekannt geworden.

Von Harnstoffabkömmlingen des Toluidins existiren folgende:

p. Monotolylharnstoff. Schm. 158° (Sell), Schm. 180° (Steiner), 172° (Cosack)[4]).

p. Ditolylharnstoff. Schm. 256° (Michler), 255° (Weith)[5]).

---

[1]) A. W. Hofmann und J. S. Muspratt, Ann. Ch. Ph. LIV, 1.

[2]) F. Beilstein und A. Kuhlberg, ibid. CLVI, 83.

[3]) M. Rosenstiehl, Compt. rend. LXVII, 45.

[4]) Sell, Ann. Chem. Pharm. CXXVI, 157. — A. Steiner, Ber. d. D. Ch. Ges. 1875, 519. — J. Cosack, ibid. 1879, 1450.

[5]) ibid. 1876, 714 und 1876, 821.

o. Monotolylharnstoff. Schm. 185° (Cosack)[1]).

o. Ditolylharnstoff. Schm. 243° (Nevile und Winther), 250° (Lachmann)[2]).

m. Tolylharnstoff. Schm. 142° (Cosack)[3]).

m. Ditotylharnstoff. Schm. 217° (Cosack)[4]).

p. Tolyläthylharnstoff. Schm.? (Sell)[5]).

Diphenyltolylharnstoff. Schm. 130° (incorr.) (W. Michler)[6]).

p. Monotolylthioharnstoff. Schm. 188°. Nach Staats 182°[7]).

p. Ditolylthioharnstoff. Schm. 175—176°. Nach Sell 164°[8]).

o. Monotolylthioharnstoff. Schm. 155° (Staats)[9]).

o. Ditolylthioharnstoff. Schm. 165° (Girard), 158° (Berger), 156° (Ador und Rilliet)[10]).

o. p. Tolylthioharnstoff. Schm.?[11]).

m. Monotolylthioharnstoff. Schm. 103°[12]).

m. Ditolylthioharnstoff. Schm. 122°[13]).

p. Tolyläthylthioharnstoff. Schm. 93°[14]).

---

[1]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1880, 1089.
[2]) ibid. 1879, 2325 und 1879, 1349.
[3]) ibid. 1879, 1450.
[4]) ibid. 1879, 1450.
[5]) Ann. Chem. Pharm. CXXVI, 162.
[6]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1876, 712.
[7]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1880, 136.
[8]) ibid. 1873, 967 und Ann. Chem. Pharm. CXXVI, 160.
[9]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1880, 136.
[10]) ibid. 1871, 985. — 1879, 1854. — 1879, 2301.
[11]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1873, 445.
[12]) ibid. 1875, 720.
[13]) ibid. 1875, 719.
[14]) ibid. 1880, 136.

o. Tolyläthylthioharnstoff. Schm. 83—84°[1]).

p. Tolylphenylthioharnstoff. Schm. 136—137°[2]).

o. Tolylphenylthioharnstoff. Schm. 139°[3]).

Der p. Ditolylthioharnstoff ist bereits im Jahre 1863 von Sell[4]) erhalten worden. Derselbe wird am besten nach der Vorschrift von W. Weith[5]) dargestellt. Zu gleichen Molecülen p. Toluidin und in Alkohol gelöstem Aetzkali wird ein reichlicher Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff hinzugefügt. Die Reaction vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2 + CS_2 =$$
$$CS\begin{cases} NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{cases} + H_2S$$

Der gebildete p. Ditolylthioharnstoff wird in salzsäurehaltiges Wasser gegossen und aus Alkohol umkrystallisirt. Er zeigt den constanten Schmelzpunkt von 175—176° an, krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, die in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol und Aether wenig und in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich sind.

Verbindungen in der Para-Reihe.

p. Tolylimidotolylcarbaminthiomethyl.

$$C\begin{cases} = NC_7H_7 \\ - NC_7H_7 \cdot H \\ - S \cdot CH_3 \end{cases}$$

[1]) ibid. 1880, 136.
[2]) ibid. 1880, 137.
[3]) ibid. 1880, 137.
[4]) loc. cit.
[5]) loc. cit.

Gleiche Molecüle p. Ditolylthioharnstoff und Jodmethyl werden auf dem Wasserbade in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erwärmt. Schon nach kurzer Zeit wirkt das Jodmethyl auf den Harnstoff ein. Das Erwärmen auf dem Wasserbade wird so lange fortgesetzt, bis der ganze Inhalt des Kolbens zu einer harten, krystallinischen Masse erstarrt. Der so erhaltene Körper, das jodwasserstoffsaure Salz der neuen Base, welche nach der Nomenklatur von Bernthsen[1]) als p. Tolylimidotolylcarbaminthiomethyl zu bezeichnen wäre, wird in viel kochendem Wasser aufgelöst und mit überschüssigem Natriumcarbonat gefällt. Das sich ausscheidende, farblose Oel erstarrt bald zu einer weissen, krystallinischen Materie. Hierbei ist ein Mercaptangeruch wahrzunehmen, scheinbar findet also bei dieser Operation eine minimale Zersetzung statt. Leichter löslich in heissem Wasser, als das jodwasserstoffsaure Salz der Base, ist das chlorwasserstoffsaure, noch löslicher das schwefelsaure. Die Reaction bei der Einwirkung von Jodmethyl auf den Harnstoff vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$CS\begin{matrix}NC_7H_7 . H\\NC_7H_7 . H\end{matrix} + CH_3J = \begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NC_7H_7\\C - NC_7H_7 . H, HJ\\\diagdown\!\!\diagdown S . CH_3\end{matrix}$$

Durch Natriumcarbonat wird aus dem jodwasserstoffsauren Salz die freie Base gefällt. Die Ausbeute

[1]) Verhandl. des naturhist. med. Vereins zu Heidelberg. N. F III. Bd. I.

beträgt gegen 90 % der theoretischen, ist also fast quantitativ. Die Base ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt erscheint sie in farblosen Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 128°.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. Verbrennung:

0,2860 Substanz gaben
0,7436 Kohlensäure und
0,1764 Wasser.

II. Schwefelbestimmung[1]):

0,2880 Substanz lieferten
0,2500 Baryumsulfat, entsprechend
0,0344 Schwefel.

III. Stickstoffbestimmung:

0,2810 Substanz lieferten bei 762 mm Bar. und bei 19° C. Temperatur ein Volumen von 26 ccm Stickstoff, entsprechend 10,60 pCt. Stickstoff.

Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2S$:		Gefunden:	
C_{16}	71,11	70,90	pCt.
H_{18}	6,67	6,85	„
N_2	10,37	10,60	„
S	11,85	11,49	„
	100,00	99,84	pCt.

[1]) Diese, sowie die folgenden Schwefelbestimmungen, wurden nach Carius ausgeführt bei 180—200° während dreistündigen Erhitzens. Die mit Wasser verdünnte und eingedampfte salpetersaure Lösung wurde mit Kaliumhydrat geschmolzen und mit Salzsäure dreimal abgedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und die Schwefelsäure mit $BaCl_2$ gefällt.

Das bei 100° getrocknete chlorwasserstoffsaure Salz hat die Zusammensetzung: $C_{16} H_{18} N_2 S . HCl$.

Chlorbestimmung:

0,2140 Substanz gaben
0,0980 Chlorsilber, entsprechend
0,0242 Chlor.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 11,5	11,3 pCt.

Die Analyse des schwefelsauren Salzes führte zu der Zusammensetzung: $C_{16} H_{18} N_2 S . H_2 SO_4$.

Schwefelsäurebestimmung:

0,3040 Substanz gaben
0,2010 Baryumsulfat, entsprechend
0,0686 SO_3.

Berechnet:	Gefunden:
SO_3 21,7	22,5 pCt.

Beim Erhitzen spaltet sich die Methylblase in Methylmercaptan und Carboditolylimid. Zehn Gramm dieser Base sind in einem trocknen Kölbchen erhitzt und das ungefähr bei 20° übergehende Methylmercaptan, eine widerlich riechende Flüssigkeit, ist in einer abgekühlten U-Röhre in verdünntem Alkohol aufgefangen worden. Im Rückstand bleibt eine syrupartige Flüssigkeit, welche bei einer Temperatur über 260° destillirt worden ist, ohne eine Zersetzung zu erfahren. Bereits im Kühler erstarrt sie zu einer krystallinischen Materie, welche in Aether aufgelöst und nach dem Verdunsten desselben aus Alkohol umkrystallisirt wird. Der Körper schmilzt

bei 60° und ist mit dem von W. Will[1]) dargestellten Carboditolylimid identisch. Mit Alkali oder Salzsäure behandelt geht es unter Aufnahme von Wasser in den p. Ditolylharnstoff über, welcher durch seinen Schmelzpunkt (257°) identificirt worden ist. Das sich in alkoholischer Lösung befindliche Methylmercaptan ist unter Erwärmen mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd geschüttelt und so das Methylmercaptid, eine in farblosen Blättern krystallisirende Substanz, welche bei 60° schmilzt, erhalten worden. In gleicher Weise, wie sich die Metylbase beim Erhitzen in Mercaptan und Carboditolylimid zersetzt,

$$\begin{array}{l} \diagup\!\!\!\diagup NC_7H_7 \\ C - NC_7H_7 . H = \\ \diagdown\!\!\!\diagdown S . CH_3 \end{array}$$

$$C \begin{array}{l} \diagup\!\!\!\diagup NC_7H_7 \\ \diagdown\!\!\!\diagdown NC_7H_7 \end{array} + CH_3 . SH$$

spaltet sich der Phenylacetimidothioaether[2]) von Bernthsen in Aethylmercaptan und Benzylcyanid,

$$C_{10}H_{13}NS = C_6H_5 . CH_2CN + C_2H_5 . SH$$

und die aus Benzylchlorid und Thioharnstoff von Bernthsen und H. Klinger[3]) gewonnene Base in Benzylmercaptan und Dicyandiamid:

$$2\,C_8H_{10}N_2S = C_2H_4N_4 + 2\,C_6H_5 . CH_2 . SH.$$

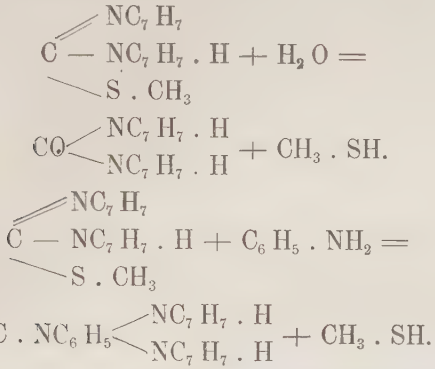
Die Methylbase wird beim Kochen mit alkoholischem Kali in Mercaptan und p. Ditolylharnstoff (Schm. 256°) und mit Anilin in Mercaptan und Phenylditolylguanidin

[1]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1881, 1487.

[2]) Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. CLXXXXVII, 345.

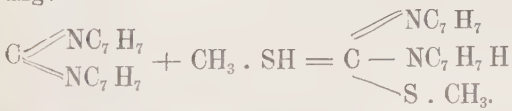
[3]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1879, 575.

(Schm. 73°) übergeführt. Die Reactionen gehen nach folgenden Gleichungen vor sich:



Wird sie mit alkalischer Bleilösung gekocht, so tritt keine Schwefelbleibildung ein, woraus hervorgeht, dass das am Schwefel haftende Wasserstoffatom durch die Methylgruppe ersetzt ist.

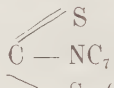
Die Methylbase lässt sich gleichfalls aus ihren Componenten, Carboditolylimid und Mercaptan, darstellen. Verschliesst man beide in einer Flasche bei gewöhnlicher Temperatur, so findet allmählich eine Einwirkung statt. Die Reaction vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Das Reactionsproduct wird wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, von dem Rückstand abfiltrirt und nach öfterem Fällen des Filtrats mit Natriumcarbonat der Niederschlag aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Der so gewonnene Körper erweist sich als

die Methylbase (Schm. 128°) und geht mit alkoholischem Kali gekocht unter Mercaptanbildung in den p. Ditolylharnstoff (Schm. 256°) über.

p. Tolyldithiocarbaminmethyl.



In analoger Weise, wie die Beruthsen'schen Amidine[1]) durch Schwefelkohlenstoff im Einschlussrohr unter Abscheidung der Imidgruppe in der Form von Senföl und Bildung von Thiamiden umgesetzt werden, können die aus Jodalkylen und Sulfocarbtoluidid gebildeten Basen durch Schwefelkohlenstoff in Senföl und in Aether der Tolyldithiocarbaminsäure übergeführt werden.

Wird die Methylbase mit Schwefelkohlenstoff — gleiche Molecüle, zehn Gramm Base auf 3,2 Schwefelkohlenstoff, sind angewandt worden — drei Stunden auf 150—170° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, so findet sich nach Verlauf dieser Zeit eine ölige, stark nach Tolylsenföl riechende Masse in demselben vor. Nachdem behufs Lösung der noch unzersetzten Base dem Röhren-Inhalt Salzsäure hinzugefügt worden ist, wird das Senföl mit Wasserdämpfen überdestillirt. Im Rückstand bleibt ein schnell erstarrendes Oel zurück, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird.

Das übergangenne p. Tolylsenföl wird durch Destillation gereinigt. Der constante Siedepunkt liegt bei 236—237°, der Schmelzpunkt bei 26° und der Er-

[1]) conf. pag. 18.

starrungspunkt bei 22°. Es krystallisirt in langen Nadeln und besitzt einen charakteristischen Anisgeruch. Mit alkoholischem p. Toluidin behandelt, liefert es p. Ditolylthioharnstoff mit dem richtigen Schmelzpunkt von 156°. Das p. Tolylsenföl ist zuerst von A. W. Hofmann[1]) durch Destillation von p. Ditolylthioharnstoff und wasserfreier Phosphorsäure dargestellt worden.

Das p. Tolyldithiocarbaminmethyl bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 84°, welche leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und Säuren sind. In verdünnter kalter Natronlauge löst sich der Aether auf und kann durch Säuren wieder unverändert ausgeschieden werden. Hierdurch lässt er sich leicht von dem ihm adhärirenden Senföl, von welchem er sonst schwer zu reinigen ist, trennen. Mit Wasserdämpfen ist er etwas flüchtig. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich in der Kälte ohne Zersetzung auf und fällt durch Wasserzusatz unversehrt wieder aus. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup NC_7H_7 \\ C - NC_7H_7 . H \\ \diagdown\!\!\diagdown S . CH_3 \end{matrix} + CS_2 = \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup S \\ C - NC_7H_7 . H \\ \diagdown\!\!\diagdown S . CH_3 \end{matrix} + CSNC_7H_7$$

Die Schwefelsäure-Bestimmung ergab folgende Zahlen:

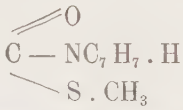
0,3335 Substanz lieferten
0,8030 Baryumsulfat, entprechend
0,1103 Schwefel.

Berechnet für $C_9H_{11}NS$	Gefunden
S 32,48	33,06 pCt.

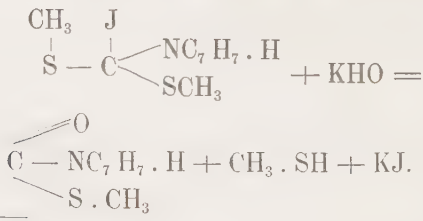
[1]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1868, 173.

Beim Erhitzen für sich zersetzt sich der Aether in Methylmercaptan und p. Tolylsenföl, mit alkoholischem Ammoniak liefert er unter Mercaptan-Entwicklung p. Monotolylthioharnstoff mit dem Schmelzpunkt von 188°, mit Toluidin p. Ditolylthioharnstoff (Schm. 176°). Mit alkoholischem Kali und Bleinitrat gekocht, scheidet er Schwefelblei aus. Ammoniakalische Silberlösung giebt mit der alkoholischen Lösung des Aethers das Silbersalz, das sich äusserst leicht in Mercaptansilber und p. Tolylsenföl spaltet. Mit Thalliumoxydullösung giebt der Methyläther der Tolyldithiocarbaminsäure analog dem Salomon'schen Aethyläther der Dithiocarbaminsäure[1]) einen weissen Niederschlag, welcher beim Kochen nach und nach schwarz wird. Mit Jodmethyl erhitzt, geht er eine Verbindung ein, welche durch Kaliumhydrat unter Abspaltung von Mercaptan und Bildung von Jodkalium in das

p. Tolylcarbaminthiomethyl



übergeht. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:



[1]) loc. cit.

Dieselbe Verbindung lässt sich darstellen, wenn die Methylbase mit dem vier- bis fünffachen Gewicht 20 procentiger Schwefelsäure drei Stunden im Einschlussrohr auf 160—180° erhitzt wird. Nach dem Erkalten findet sich in der Röhre eine Krystallmasse vor. Diese besteht aus schwefelsaurem Toluidin neben noch unzersetzter Methylbase, welche beide nachgewiesen werden können, und einem leicht erstarrenden Oel. Beim Oeffnen des Rohrs entweicht Schwefelwasserstoff und ein deutlicher Mercaptangeruch macht sich bemerkbar. Das während des Erkaltens erstarrte Oel, das p. Tolylcarbaminthiomethyl, wird aus Alkohol umkrystallisirt und bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 107°.

Die Schwefelbestimmung führte zu folgenden Zahlen:

0,3295 Substanz gaben
0,4090 Barymsulfat, entsprechend
0,0561 Schwefel.

Berechnet für $C_9H_{11}NSO$:	Gefunden:
S 17,06.	17,03 pCt.

Die Reaction vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; \diagup\!\!\diagup NC_7H_7 \\ C - NC_7H_7 . H + H_2O = \\ \quad\;\; \diagdown S . CH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \quad\;\; \diagup\!\!\diagup O \\ C - NC_7H_7 . H + C_7H_7 . NH_2. \\ \quad\;\; \diagdown S . CH_3 \end{array}$$

In derselben Weise wird das Bernthsensche Benzenylisodiphenylamidin durch Erhitzen mit Salzsäure in Diphenylbenzamid und Ammoniak und Liebermann's Phe-

nylsulfurethanäthyläther in Anilin und Thiokohlensäureäther zersetzt[1]).

Der Methyläther ist unlöslich in Wasser, Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Er giebt beim Erwärmen mit Alkali und Bleinitrat keine Schwefelreaction, spaltet aber dabei Mercaptan ab. Mit alkoholischem Ammoniak gekocht geht er in den p. Monotolylharnstoff (Schm. 180°), mit p. Toluidin in den p. Ditolylharnstoff über.

Die Reactionen gehen unter Mercaptanabspaltung vor sich:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; \diagup\!\!\!\!\diagup O \\ C - NC_7H_7 . H + NH_3 = \\ \quad\;\; \diagdown\!\!\!\!\diagdown S . CH_3 \end{array}$$

$$CO \begin{array}{l} \diagup NC_7H_7 . H \\ \diagdown NH_2 \end{array} + CH_3 . SH .$$

$$\begin{array}{l} \quad\;\; \diagup\!\!\!\!\diagup O \\ C - NC_7H_7 . H + C_7H_7 . NH_2 = \\ \quad\;\; \diagdown\!\!\!\!\diagdown S . CH_3 \end{array}$$

$$CO \begin{array}{l} \diagup NC_7H_7 . H \\ \diagdown NC_7H_7 . H \end{array} + CH_3 . SH.$$

Die alkoholische Lösung des Methyläthers giebt mit einigen Salzen sehr schöne, krystallisirte Verbindungen, die mit den Mercaptansalzen von Konrad und Salomon[2]) sehr viel Aehnlichkeit haben.

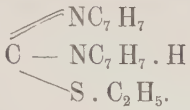
p. Tolylcarbaminthiomethyl

	giebt in der Kälte:	in der Wärme:
mit TlOH:	Niederschlag gelb,	röthlich, dann hellgelb,
mit $AgNO_3$:	Niederschl. weiss,	hellgelb,
mit $PtCl_4$:	kein Niederschl.,	gelber Niederschlag.

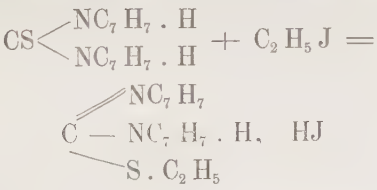
[1]) conf. pag. 24 und 25.

[2]) Journ. p. Chem. [2], X, 36.

p. Tolylimidotolylcarbaminthioäthyl.



Da die Einwirkung von Bromalkylen auf den p. Ditolylthioharnstoff nicht so schnell, als die von Jodalkylen, von statten geht, zog ich es vor mit letzteren zu arbeiten. In derselben Weise, wie Jodmethyl, reagirt Jodäthyl auf den Harnstoff. Auch hier bildet sich wieder das jodwasserstoffsaure Salz der Base, welches in viel heissem Wasser aufgelöst und mit Natriumcarbonat gefällt wird. Das abgeschiedene, farblose Oel erstarrt allmählich, schneller beim Agitiren mit einem Glasstab. Ebenso wie bei der Methylbase macht sich ein deutlicher Mercaptan-Geruch auch beim Fällen dieser Base bemerkbar. Aus Alkohol krystallisirt die Aethylverbindung in feinen, farblosen Nadeln, welche den Schmelzpunkt von 87° anzeigen. Die Reaction geht ebenso, wie bei der Methylbase, vor sich:



Die Analyse führte zu folgenden Werthen:

I. Verbrennung:
0,3320 Substanz gaben
0,8720 Kohlensäure und
0,2335 Wasser.

II. Schwefelbestimmung:

0,2610 Substanz lieferten
0,2175 Baryumsulfat, entsprechend
0,0298 Schwefel.

Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2S$:		Gefunden:
C_{17}	71,83	71,62 pCt.
H_{20}	7,04	7,80 „
N_2	9,86	—
S	11,27	11,41 „
	100,00	

Die Aethylbase ist in Salzsäure und Schwefelsäure schwerer löslich, als die Methylbase und bildet mit diesen Säuren schön krystallisirende, in Wasser schwer lösliche Salze. Das bei 100° getrocknete chlorwasserstoffsaure Salz gab folgende Zahlen:

0,2750 des Salzes gaben
0,1280 Chlorsilber, entsprechend
0,0316 Chlor

und führte demnach zu der Zusammensetzung:

$C_{17}H_{20}N_2S \,.\, HCl$.

Berechnet:		Gefunden:
Cl	11,07	11,04 pCt.

Bei der Analyse des schwefelsauren, gleichfalls bei 100° getrockneten Salzes erhielt ich die der Zusammensetzung $C_{17}H_{20}N_2S \,.\, H_2SO_4$ entsprechenden Werthe:

0,2360 Substanz lieferten
0,1460 Baryumsulfat, entspr.
0,0501 SO_3.

Berechnet:	Gefunden:
SO_3 21,12	21,16 pCt.

In ihren Reactionen zeigt sich die Aethylbase der oben beschriebenen Methylverbindung ganz analog. So geht sie mit Alkali oder Salzsäure behandelt in den p. Ditolylharnstoff (Schm. 257°) unter Mercaptanbildung über.

Ebenso, wie die Methylbase, zersetzt sich die Aethylverbindung — 10 gr sind in Anwendung gezogen worden — beim Erhitzen in Aethylmercaptan, das bei 36—37° destillirt, und das oben bereits erwähnte Carboditolylimid. Das mit Alkohol aufgenommene Aethylmercaptan ist mit frisch gefälltem, noch feuchtem Quecksilberoxyd unter Erwärmen kräftig geschüttelt worden. Schon nach kurzer Zeit krystallisirt aus dem Filtrat das Aethylmercaptid in farblosen, seidenglänzenden Blättern aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 85—86°.

Die zur weiteren Identificirung des Mercaptids gemachte Quecksilberbestimmung lieferte folgendes Resultat:

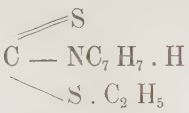
1,0422 Aethylmercaptid gab
0,6480 Quecksilber.

Berechnet für $(C_2H_5 . S)_2Hg$:	Gefunden:
H_g 62,17	62,11 pCt.

Auch die Aethylbase ist aus ihren Spaltungsprodukten, Aethylmercaptan und Carboditolylimid, gewonnen worden. Sie schmilzt bei 87° und zeigt dieselben Eigenschaften, wie die aus Jodäthyl und p. Ditolylthioharnstoff dargestellte Base.

p. Tolyldithiocarbaminäthyl.

(p. Tolyldithiourethan).



Wird die Aethylbase mit Schwefelkohlenstoff drei Stunden bei 160—170° im Einschlussrohre erhitzt, so bildet sich neben p. Tolylsenföl das p. Tolyldithiourethan. Dieses kann von jenem durch Destillation mit Wasserdämpfen getrennt werden, wobei in Betracht zu ziehen ist, dass auch das Urethan mit Wasserdämpfen flüchtig ist. In wenig warmem Alkohol gelöst kann es durch subsequentes Fällen mit Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in reinem Zustande erhalten werden. Leichter kann es von dem Senföl durch Ausschütteln des Röhreninhalts mit verdünnter Natronlauge und Fällen des Filtrats mit Salzsäure befreit werden. Da das Urethan schon in der Kälte durch Alkali unter Mercaptanbildung zersetzt wird, empfiehlt sich schnelles Arbeiten. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren kann so das Urethan in vollendeter Reinheit erhalten werden. Es krystallisirt in farblosen Nadeln, welche bei 74° schmelzen.

Die Schwefelbestimmung gab folgendes Resultat:

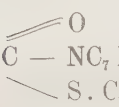
0,2745 Substanz lieferten
0,6140 Bariumsulfat, entsprechend
0,0834 Schwefel.

Berechnet für $C_{10}H_{13}NS_2$		Gefunden
S	30,34	30,70 pCt.

Der Aether ist nicht unzersetzt flüchtig. Beim Erhitzen spaltet er sich in Aethylmercaptan und p. Tolylsenföl; mit alkalischer Bleilösung gekocht scheidet er Schwefelblei aus, mit Silber- oder Quecksilber-Lösung bildet er die betreffenden leicht zersetzlichen Salze, welche sich sehr leicht in Mercaptan-Silber resp. Quecksilber und p. Tolylsenföl zersetzen. Mit alkoholischem Ammoniak liefert er p. Monotolylthioharnstoff (Schm. 188°), mit p. Toluidin p. Ditolylthioharnstoff (Schm. 176°). Kurz, das Verhalten desselben ist ein ganz analoges, als das des entsprechenden Methylproducts.

p. Tolylcarbaminthioäthyl.

(p. Tolylthiourethan.)



Die Aethylbase wird mit der fünf- bis sechsfachen Menge 20procentiger Schwefelsäure drei Stunden auf 200° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Der Röhreninhalt ist nach dem Erkalten mit einer blättrigen Krystallmasse, welche aus schwefelsaurem Toluidin und noch unzersetzter Base besteht, angefüllt. In der Röhre ist starker Druck vorhanden und beim Oeffnen Schwefelwasserstoff und Mercaptan wahrzunehmen. Nach mehrmaligem Ausziehen des Reactionsproducts mit Wasser bleibt das in Wasser unlösliche Urethan als ein Oel zurück, welches bald erstarrt. Es wird aus Alkohol umkrystallisirt und in feinen Nadeln, vom Schmelzpunkt 79° erhalten.

Das Ergebniss der Schwefelbestimmung war folgendes:

0,1925 Substanz gaben
0,2330 Bariumsulfat, entspr.
0,0320 Schwefel.

Berechnet für $C_{10}H_{13}NSO$	Gefunden
S 16,41	16,62 pCt.

Das p. Tolylthiurethan kann auch auf anderem Wege analog der Reaction von A. W. Hofmann, welcher das p. Tolylurethan[1]),

$$\left.\begin{matrix} CO\ (C_7H_7)\ HN \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

aus Chlorkohlensäureäther und p. Toluidin dargestellt hat, aus halbgeschwefeltem Chlorkohlensäureäther und p. Toluidin gewonnen werden. Da die Einwirkung zu heftig ist und unter starker Wärmeentwicklung vor sich geht, ist der Versuch unter Hinzufügung von Aether ausgeführt worden.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

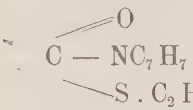
$$\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ C - Cl \\ \diagdown S . C_2H_5 \end{matrix} + 2\,C_7H_7 . NH_2 =$$

$$\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ C - NC_7H_7 . H \\ \diagdown S . C_2H_5 \end{matrix} + C_7H_7 . NH_2 , HCl.$$

Der Aether, welcher von dem chlorwasserstoffsauren p. Toluidin abfiltrirt wird, lässt nach dem Verdunsten das Tolylthiurethan als ein Oel zurück, welches erst nach geraumer Zeit erstarrt. Gerade so, wie sich das

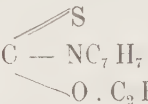
[1]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1870, 656.

Hofmann'sche Tolylurethan beim Erhitzen in Alkohol und Tolylcyanat[1]), spaltet sich das Tolylthiurethan in Mercaptan und Tolylcyanat, welches sich durch den die Augen zu Thränen reizenden Geruch und durch ein Kratzen im Schlunde, das man beim Einathmen der Dämpfe fühlt, charakterisirt.



$$= C O N C_7 H_7 + C_2 H_5 . SH.$$

Das Thiurethan giebt mit alkalischer Bleilösung keine Schwefelreaction und liefert mit Metallsalzen krystallisirte Mercaptide. So entsteht mit Thalliumoxydhydrat in der Kälte ein schöner, gelber Niederschlag, der sich in der Wärme nicht verändert, mit Silbernitrat ein weisser Niederschlag, der in der Wärme gelblich wird. In Alkali ist es unlöslich, bildet beim Erwärmen mit Jodmethyl und Alkali keinen Methyläther und unterscheidet sich hierdurch von Liebermann's isomerem Tolylthiurethan[2]),



welches nach der Nomenclatur von Bernthsen[3]) als p. Tolylxanthogenamid zu bezeichnen wäre.

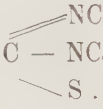
---

[1]) loc. cit.

[2]) C. Liebermann, Ann. Chem. Pharm. CCVII, 160.

[3]) ibid. CCXI, 96.

p. Tolylimidotolylcarbaminthioäthylen.



Die Aethylenbase wird aus gleichen Molecülen p. Ditolylthioharnstoff und Aethylenbromid dargestellt. In letzterem löst sich der Harnstoff beim Erwärmen vollständig auf. Beim stärkeren Erhitzen wirken beide Körper unter reichlicher Bromwasserstoffsäureentwicklung auf einander ein. Die Masse schmilzt allmählich zusammen, die Bromwasserstoffsäure hört auf sich zu entwickeln, und ein schwacher Senföl-Geruch macht sich bemerkbar. Die Operation ist mithin vollendet. Das Reactionsgemisch, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt, wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, und das Filtrat mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt.

Während bei den Alkylbasen Natriumcarbonat zur Fällung angewandt worden ist, kann diese Base mit Natriumhydrat ausgeschieden werden, da sie bei Weitem beständiger ist, als die Methyl- und Aethylbase. Sie fällt als gelbweisses Oel aus, welches bald zu Krystallkrusten erstarrt. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt bildet sie Blättchen vom Schmelzpunkt 112°.

Die Reaction vollzieht sich in derselben Weise, wie bei den obigen Basen. Das Resultat der Analysen ist folgendes:

I. Verbrennung:
0,2108 Substanz gaben
0,5606 Kohlensäure und
0,1340 Wasser.

II. Schwefelbestimmung:
0,2665 Substanz lieferten
0,2300 Baryumsulfat, entsprechend
0,0315 Schwefel.

III. Stickstoffbestimmung:
0,3120 Substanz gaben bei 754 mm Bar. und bei einer Temperatur von 17° C. ein Volumen von 27 cc. Stickstoff, entsprechend 9,87 % Stickstoff.

Berechnet für $C_{17} H_{18} N_2 S$:		Gefunden:
C_{17}	72,34	72,52 pCt.
H_{18}	6,38	7,05 „
N_2	9,93	9,87 „
S	11,35	11,81 „
	100,00	101,25 „

Die Base ist schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich.

Das bromwasserstoffsaure Salz ist in Wasser schwer löslich und noch schwerer das jodwasserstoffsaure. In Schwefelsäure und Salzsäure löst sich die Base mit Leichtigkeit auf und bildet mit ihnen schön krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Salze. Das chlorwasserstoffsaure krystallisirt beim Eindampfen der wässrigen Lösung in Prismen. Die Werthe der Ana-

lyse lassen auf die Zusammensetzung $C_{17} H_{18} N_2 S . HCl$ schliessen.

0,2250 des Salzes gaben
0,0985 Silberchlorid, entsprechend
0,0244 Chlor.

Berechnet für $C_{17} H_{18} N_2 S . HCl$:		Gefunden:
Cl	10,8	11,1 pCt.

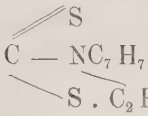
Aus der schwefelsauren Lösung krystallisirt ein saures Salz von der Zusammensetzung $C_{17} H_{18} N_2 S . H_2 SO_4$.

Schwefelsäurebestimmung:

Berechnet:		Gefunden:
SO_3	21,05	21,8 pCt.

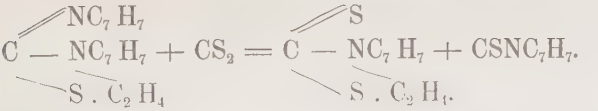
Diese Base ist unzersetzt flüchtig und lässt sich destilliren. Durch Kochen mit alkoholischem Ammoniak wird sie nicht verändert. Sie charakterisirt sich also durch ihre grosse Beständigkeit, eine Eigenschaft, welche die Methyl- und Aethyl-Verbindungen in der Phenyl-, wie in der Tolyl-Reihe nicht besitzen. Concentrirte Salpetersäure wirkt kräftig auf die Base ein. Es ist wahrscheinlich, dass sich hierbei Nitrokörper bilden. Bei der Einwirkung von Brom auf die Aethylenverbindung tritt ebenfalls eine heftige Reaction ein. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure erfährt sie keine Veränderung. Es gelingt die Aethylenbase auch auf anderem Wege zu gewinnen, und werde ich auf die Bildung derselben später zurückkommen.

p. Tolyldithiocarbaminäthylen.



Die Aethylenbase wird mit der berechneten Menge Schwefelkohlenstoff im Einschlussrohr bei einer Temperatur von 210° etwa drei Stunden lang erhitzt. Die Reaction geht gleichfalls bei 150—170° in fünf Stunden von statten. Das Reactionsproduct, welches auch bei längerem Erhitzen immer noch unzersetzte Base enthält, wird mit Salzsäure versetzt und das gebildete p. Tolylsenföl überdestillirt. Im Rückstand bleibt das Tolyldithiocarbaminäthylen als eine dunkel gefärbte Krystallmasse, welche aus heissem Alkohol unter Hinzufügung von Thierkohle umkrystallisirt wird. So erhält man schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 126°.

Die Reaction geht folgendermaassen vor sich:



Die Schwefelbestimmung führte zu folgenden Zahlen:

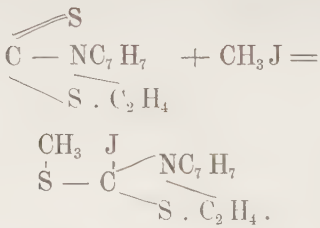
0,3135 Substanz gaben
0,6900 Baryumsulfat, entsprechend
0,0947 Schwefel.

Berechnet für $C_{10}H_{11}NS_2$	Gefunden:
S 30,62	30,58 pCt.

Der Aether löst sich in concentrirter Schwefelsäure

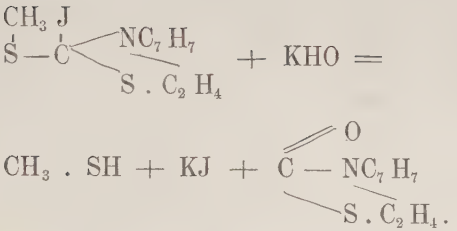
ohne Zersetzung auf und kann durch Wasser wieder unverändert ausgeschieden werden. In verdünnten Säuren und Alkalien ist er unlöslich. Er destillirt bei hoher Temperatur, ohne sich zu zersetzen. Er giebt mit alkalischer Bleilösung keine Schwefelreaction. Dieselbe tritt aber sofort nach Zusatz von Natriumamalgam ein. Alkoholisches Kali und alkoholisches Ammoniak wirken nicht merklich ein.

Werden gleiche Molecüle Jodmethyl und Aethylenäther erwärmt, so bildet sich eine zähe, gelbe Masse, welche auf einem Uhrglase mit einem Glasstabe gerieben zu einer starren Materie ersteht. Aus Alkohol krystallisirt die Jodverbindung in Prismen, die bei 107° schmelzen. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:

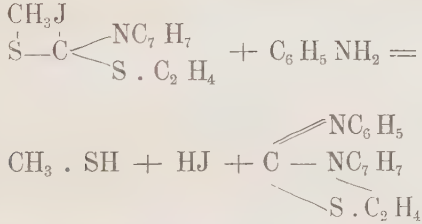


Das Jodmethyladditionsproduct ist in Wasser und Säuren unlöslich, zersetzt sich sehr leicht schon beim Kochen mit Wasser, schneller bei Anwendung von Alkalien oder Silberoxyd unter Abspaltung von Mercaptan und Jodwasserstoffsäure. Hierbei bildet sich das p. Tolylcarbaminthiäthylen, das durch seine weiter unten angegebenen Eigenschaften identificirt worden ist.

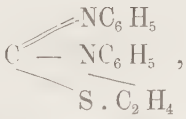
Die Reaction verläuft folgendermaassen:



Ammoniak, Anilin und die Toluidine wirken auf die Jodverbindung ein, indem die betreffenden Imidgruppen unter Mercaptan- und Jodwasserstoffsäure-Abspaltung an den Kohlenstoff treten. So entsteht beim Kochen mit Anilin ein **Phenylimidotolycarbaminthioäthylen,** wie durch folgende Gleichung gezeigt wird:



Dasselbe krystallisirt in schönen, seidenglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 128°. Dieser Körper hat mit dem von W. Will[1]) dargestellten Phenylimidophenylcarbaminthioäthylen

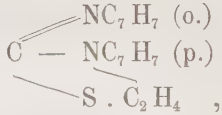


das bei 137° schmilzt und gleichfalls Krystallblättchen bildet, eine grosse Aehnlichkeit im äusseren Ansehen.

[1]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1882, 343.

Wird die Jodverbindung mit o. Toluidin erhitzt, so entsteht ein zäher, gelber Syrup, welcher mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und nach zweimaliger Fällung mit Natriumcarbonat aus Alkohol umkrystallisirt wird. Hierdurch erhält man eine mit dem p. Tolylimidotolylcarbaminthioäthylen isomere Verbindung, das in Blättchen krystallisirende

o. p. Tolylimidotolylcarbaminthioäthylen,



welches bei 82° schmilzt.

Bei der Einwirkung von p. Toluidin auf das Additionsprodukt entsteht das oben näher beschriebne p. Tolylimidotolylcarbaminthioäthylen (Schm. 112°).

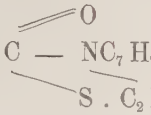
Alle diese Basen sind unzersetzt flüchtig und liefern schön krystallisirende Salze.

Aus den Umsetzungen, welche die Jodverbindung bei der Einwirkung obiger Agentien erfährt, geht ihre Constitution hervor. Die doppelte Bindung des Schwefels wird beim Behandeln des Aethylenäthers mit Jodmethyl gelöst, da bei allen Zersetzungen des Jodproducts Mercaptangeruch wahrgenommen wird. Die Methylgruppe spaltet sich demnach stets mit dem Schwefel ab.

Wird das p. Tolyldithiocarbaminäthylen mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure eine Zeit lang gekocht, so scheidet sich eine hellbraune, krystallinische Masse ab, welche aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt von 88° angiebt. Das eine Schwefelatom

wird hierbei unter Bildung von Schwefelsäure durch ein Sauerstoffatom ersetzt. Es bildet sich demnach das

p. Tolylcarbaminthioäthylen,



Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure findet derselbe Vorgang statt; der Aether kann auch, wie oben erwähnt, durch Kochen der Jodverbindung mit freien Alkalien gewonnen werden. Ausserdem erhält man das

p. Tolylcarbaminthioäthylen,

wenn man die Aethylenbase mit der vorgeschriebenen Menge 20 procentiger Schwefelsäure drei Stunden auf 200° im Einschlussrohr erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit Wasser ausgezogen. In der wässrigen Lösung befindet sich neben unzersetzter Base schwefelsaures Toluidin. Im Rückstand bleibt ein leicht erstarrendes, gelbliches Oel, das in Alkohol gelöst und fractionirt mit Wasser ausgeschieden wird. So erhält man den Körper in langen, feinen Nadeln, welche bei 88° schmelzen.

Ganz analog, wie Lange's[1]) Diphenylsulfhydantoin durch Kochen mit Salzsäure in Phenylsenfölglycolid und Anilin,

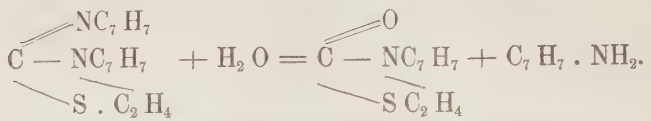
$$C_{15}H_{12}N_2SO + H_2O + HCl = C_6H_7N \cdot HCl + C_9H_7NSO_2$$

wird die Aethylenbase durch Schwefelsäure in den

[1]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1879, 595.

Aethylenäther der Tolylcarbaminthiosäure und Toluidin übergeführt.

Die Einwirkung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

0,2840 Substanz lieferten
0,6440 Kohlensäure und
0,1635 Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{11}NSO$:		Gefunden:
C_{10}	62,18	61,83 pCt.
H_{11}	5,70	6,37 „
N	7,25	—
S	16,58	—
O	8,29	—
	100,00	

Der Aether ist unzersetzt flüchtig, wird durch Kochen mit Alkalien nicht zersetzt und geht mit Jodmethyl keine Verbindung ein. In verdünnten Säuren und Alkalien ist er unlöslich, leicht löslich, ohne eine Zersetzung zu erfahren, in concentrirter Schwefelsäure, aus welcher er durch Wasser wieder unverändert abgeschieden werden kann.

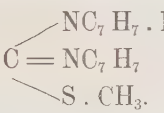
Verbindungen in der Ortho-Reihe.

Der o. Ditolylthioharnstoff wird gerade so dargestellt, wie der Harnstoff in der Para-Reihe. o. Toluidin wird mit einer Lösung von alkoholischem Kali und

einem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler erwärmt. Aus heissem Alkohol krystallisirt derselbe in langen, farblosen Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 156°. Die Schmelzpunktsbestimmungen sind nach den einzelnen Angaben[1]) sehr verschieden. Die höheren Schmelzpunkte, so der von Girard bei 165°, sind möglicher Weise darauf zurückzuführen, dass das angewandte o. Toluidin etwas p. Toluidin enthalten hat.

Wie in der Para-Reihe, sind die den beschriebenen Körpern analoge in der Ortho-Reihe dargestellt und untersucht worden. Da die Reactionen in der nämlichen Weise verlaufen, werde ich nicht näher auf dieselben eingehen.

o. Tolylimidotolylcarbaminthiomethyl.



Grade so, wie auf den p. Ditolylthioharnstoff, wirkt Jodmethyl auf den o. Ditolylthioharnstoff ein. Nur geht hier die Reaction bei Weitem schneller vor sich. Auch das jodwasserstoffsaure Salz unterscheidet sich von dem analogen in der Para-Reihe dadurch, dass es in heissem Wasser leichter löslich ist und die Base selbst dadurch, dass sie in Alkohol viel leichter löslich ist, als die p. Methylbase. Die o. Methylbase krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 60°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

[1]) conf. pag. 29.

0,2950 Substanz lieferten
0,7690 Kohlensäure und
0,1800 Wasser.

Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2S$:		Gefunden:
C_{16}	71,11	71,08 pCt.
H_{18}	6,67	6,77 „
N_2	10,37	—
S	11,85	—
	100,00	

Beim Erhitzen spaltet sich die Base in Methylmercaptan und o. Carboditolylimid, eine gelbe, syrupartige Flüssigkeit, die über 300° siedet. In chemisch reinem Benzol aufgelöst, scheidet sich nach dem Einleiten von trocknem Salzsäuregas das chlorwasserstoffsaure Salz des o. Carboditolylimids ab. Wässrige Salzsäure führt es unter Aufnahme von Wasser in den Orthoditolylharnstoff (243°) über. Derselbe Harnstoff bildet sich beim Behandeln der o. Methylbase mit Alkali oder Salzsäure.

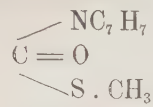
Die Versuche, das

o. Tolyldithiocarbaminmethyl

darzustellen, sind misslungen, da sich dasselbe jedenfalls beim Einschluss im zugeschmolzenen Rohr zersetzt hat. Die Versuche sind bei Temperaturen von 160—170°, 140—150° und 120—130° ausgeführt worden. Dass der Körper in der That gebildet worden ist, lässt sich nicht bezweifeln, da beim Oeffnen der Röhre ein penetranter Geruch nach Marcaptan und Tolylsenföl wahrgenommen worden ist. Letzteres ist auch gewonnen worden. Das Reactionsproduct ist mit Wasserdämpfen überdestillirt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt worden. Nach dem Verjagen des Aethers erscheint das o. Tolylsenföl

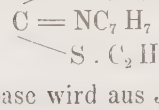
als eine gelbe, ölige Flüssigkeit, die bei 239° siedet. Girard[1]) hat es durch Kochen von o. Ditolylthioharnstoff mit rauchender Salzsäure dargestellt.

o. Tolylcarbaminthiomethyl.



Da sich der Aether im Einschluss-Rohre bei Temperaturen von 200°, desgleichen bei 150—160° in seine Componenten Tolylcyanat und Mercaptan spaltet, ist die o. Methylbase bei 130—140° mit Schwefelsäure eingeschlossen worden. So wird der Methyläther nach drei Stunden, nachdem er vom schwefelsauren Toluidin befreit worden ist, in Oeltröpfchen erhalten, welche aus Alkohol umkrystallisirt seidenglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 70° bilden. Mit Ammoniak geht er in o. Monotolylharnstoff über, der bei 185° schmilzt.

o. Tolylimidotolylcarbaminthioäthyl.



Die o. Aethylbase wird aus Jodäthyl und o. Ditolylthioharnstoff dargestellt. Die Reaction vollzieht sich hier schneller, wie bei der entsprechenden Para-Verbindung. Das jodwasserstoffsaure Salz ist in heissem Wasser sehr leicht löslich; die Base selbst löst sich äusserst leicht in Alkohol, aus welchem sie umkrystal-

[1]) Ber. d. D. Ch. Ges. 1873, 445.

lisirt in feinen, farblosen Nadeln, welche bei 51° schmelzen, erscheint.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

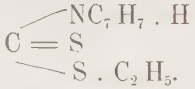
0,3305 Substanz gaben
0,8680 Kohlensäure und
0,2180 Wasser.

Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2S$:		Gefunden:
C_{17}	71,83	71,61 pCt.
H_{18}	7,04	7,32 „
N_2	9,86	—
S	11,27	—
	100,00	

Die Base zersetzt sich beim Erhitzen in Aethylmercaptan und o. Carboditolylimid.

o. Tolyldithiocarbaminäthyl.

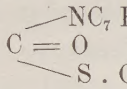
(o. Tolyldithiourethan.)



Wird die o. Aethylbase drei Stunden bei einer Temperatur von 150—160° mit der berechneten Menge Schwefelkohlenstoff im Einschluss-Rohr behandelt, so erhält man neben o. Tolylsenföl das Urethan. Da sich letzteres beim Ueberdestilliren des Senföls mit Wasserdämpfen zersetzt, wird das Reactionsproduct mit alkalihaltigem Wasser, in welchem sich der Aether auflöst, geschüttelt und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Um die Zersetzung des Aethers zu vermeiden, ist hierbei schnelles Arbeiten erforderlich. Das Urethan krystallisirt aus Alkohol in dicken Prismen vom Schmelzpunkt 72°.

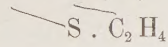
o. Tolylcarbaminthioäthyl.

(o. Tolylthiourethan.)



Die Operationen, welche beim Einschluss der Orthoäthylbase mit verdünnter Schwefelsäure bei einer höheren Temperatur, als 130—140° ausgeführt werden, missglücken. Neben viel schwefelsaurem o. Toluidin konnten nur geringe Quantitäten des Urethans in Form einer bräunlichen, krystallinischen Masse erhalten werden. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es seidenglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 66°. Beim Erhitzen geht dasselbe in Mercaptan und o. Tolylcyanat über, das an seinem zu Thränen reizenden Geruch kenntlich ist.

o. Tolylimidotolylcarbaminthioäthylen.



Wird Aethylenbromid mit o. Ditolylthioharnstoff erhitzt, so bildet sich unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure das bromwasserstoffsaure Salz der Base, welches in heissem Wasser aufgelöst mit Natriumcarbonat gefällt wird. Die dabei gewonnene Base hat sich aus Alkohol nicht umkrystallisiren lassen, unterscheidet sich also schon hierdurch von der äusserst krystallisationsfähigen Para-Aethylenverbindung. Dieselbe wird aus dem Alkohol mit successive zugesetztem Wasser ausgefällt und krystallisirt in Blättchen, welche den constanten Schmelzpunkt von 91° zeigen.

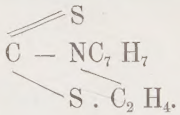
Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

0,3760 Substanz lieferten
0,9920 Kohlensäure und
0,2300 Wasser.

Berechnet für $C_{17} H_{18} N_2 S$:		Gefunden:
C_{17}	72,34	71,96 pCt.
H_{18}	6,38	6,64 „
N_2	9,93	—
S	11,35	—
	100,00	

Diese Base ist beständiger, wie die o. Methyl- und o. Aethyl-Verbindung, gleicht also hierin der p. Aethylenbase. Ebenso wie diese, lässt sie sich destilliren, ohne zersetzt zu werden.

o. Tolyldithiocarbaminäthylen.



Die o. Aethylenbase giebt mit Schwefelkohlenstoff drei Stunden auf 200° erhitzt unter Abspaltung von Senföl das o. Tolyldithiocarbaminäthylen, welches in Alkohol bei Weitem löslicher ist, als die entsprechende Para-Verbindung und aus Alkohol umkrystallisirt feine Nadeln vom Schmelzpunkt 129° bildet.

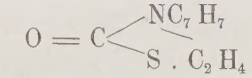
Die Schwefelbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,2350 Substanz gaben
0,5255 Baryumsulfat, entsprechend
0,0722 Schwefel.

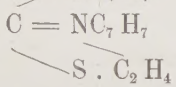
Berechnet für $C_{10}H_{11}NS_2$:	Gefunden:
S 30,62	30,71 pCt.

Der Aether verbindet sich äusserst leicht mit Jodmethyl. Das Additionsproduct bildet aus heissem Alkohol umkrystallisirt kleine Prismen vom Schmelzpunkt 151°. Diese werden durch Alkali unter Abspaltung von Mercaptan und Jodwasserstoffsäure in das

o. Tolylcarbaminthioäthylen,



und durch o. Toluidin in das o. Tolylimidotolylcarbaminthioäthylen,



übergeführt.

Die Reactionen vollziehen sich in derselben Weise, wie in der Para-Reihe.

Die wichtigsten Resultate der Arbeit sind kurz zusammengefasst folgende:

Bei der Einwirkung von Jodalkylen auf Ditolylthioharnstoff bilden sich jodwasserstoffsaure Salze, welche durch Fällen mit Alkalien in Basen übergeführt werden, in welchen der Schwefel durch Kochen mit alkalischer Bleilösung nicht mehr nachweisbar ist. Diese Basen sind die Methyl-Aethyl- und Aethylen-Aether der Tolylimidotolylcarbaminthiosäure. Die Methyl- und Aethylbasen spalten sich beim Erhitzen in Mercaptan und

Carboditolylimid, während die Aethylenbasen unzersetzt flüchtig sind. Durch Behandlung der Basen mit Schwefelsäure und Schwefelkohlenstoff werden die Aether der Tolylcarbaminthio- und -dithiosäure erhalten, unter denen die Methyl- und Aethyl-Aether in Mercaptan und Tolylcyanat, resp. Tolylsenföl gespalten werden, während die Aethylenäther sich destilliren lassen, ohne eine Veränderung zu erfahren. Auch aus dieser Arbeit lässt sich ersehen, dass die vollständig substituirten Verbindungen unzersetzt flüchtig sind, hingegen die nicht völlig substituirten, das heisst diejenigen, welche noch freien Wasserstoff in den Amidgruppen haben, sich beim Erhitzen zersetzen.

Der experimentelle Theil der vorstehenden Arbeit ist im Laufe des Wintersemesters 1881/82 im chemischen Laboratorium der Universität Berlin ausgeführt worden.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geh. Rath Prof. Dr. A. W. Hofmann, Herrn Prof. Dr. Ferd. Tiemann u. Herrn Privat-Docenten Dr. W. Will für die wohlwollende, unausgesetzte Unterstützung und vielfache Anregung, welche mir in jeder Hinsicht von ihnen zu Theil geworden ist, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.